

Ueber die Zersetzung des Weingeistes durch Brom ;

von

Dr. Carl Löwig.

Wie aus meiner Monographie über das Brom (das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg bei Winter 1829) hervorgeht, war ich schon vor mehrern Jahren mit der Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf Weingeist und Aether beschäftigt. Ich habe in derselben angegeben, dass wenn Brom mit wasserhaltigem Weingeist zusammengebracht wird, starke Erhitzung eintritt, die nach einiger Zeit so hoch steigt, dass heftiges Aufbrausen erfolgt durch Entwicklung bromwasserstoffsäuren Gases, und dass zugleich Bromwasserstoff gebildet wird, der durch Verdünnen mit Wasser oder durch Kali abgeschieden werden kann. Ich habe gleichfalls angeführt, dass man dieselbe Verbindung erhält, wenn Brom längere Zeit auf Aether einwirkt und die bromhaltige Flüssigkeit bis zu ein Drittel abdestillirt wird, wobei anfangs Bromwasserstoffsäure, dann ein wasserklares Oel überdestillirte, welches ich damals für Bromkohlenwasserstoff hielt, während im Rückstand Bromkohlenstoff sich befindet, welcher gleichfalls durch Wasser und Kali abgeschieden werden kann. Ferner ergiebt sich aus meiner Monographie, dass wenn Brom und Aether zusammengebracht wird, die Einwirkung so heftig ist, dass bisweilen Entzündung hervorgebracht wird, wobei sich der Aether auf ähnliche Weise wie der Weingeist zersetzt. Ich habe zugleich bemerkt, dass wenn man die ätherische Bromlösung mit etwas Wasser einige Zeit dem Sonnenlichte aussetzt, die rothe Farbe nach und nach in ein Braun übergeht, und wenn man sodann die Flüssigkeit mit Kalilösung schüttelt, augenblicklich der Geruch nach Essigäther hervortritt,

der sich durch Destillation leicht rein abscheiden lässt. Ich nahm damals an, dass durch Einwirkung des Broms auf Aether, Bromkohlenwasserstoff ($\text{Br}^+ \text{C}^3 \text{H}^3$) gebildet werde, ohne mich um die gleichzeitige Entstehung von Bromwasserstoffsäure zu kümmern, und dass dieser durch Wasserzersetzung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure durch Sauerstoffaufnahme im Essigäther zerfalle.

Die Untersuchungen, die ich damals mit dem Brom vorgenommen, gehörten zu meinen ersten chemischen Arbeiten; es ermangelten mir nicht nur fast alle chemischen Geräthschaften, sondern auch vorzüglich die chemische Umsicht, die man nur durch öfteres Experimentiren erlangt, und die damals angestellten Untersuchungen müssen daher als sehr oberflächliche angesehen werden, obgleich ich richtig beobachtet habe. Es war daher schon längst mein Vorhaben, diese Untersuchungen nochmals vorzunehmen, welches durch die wichtigen Arbeiten Liebig's über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol doppelt wünschenswerth wurde. Ich habe daher, da ich bereits im Besitze einer grossen Quantität Brom bin, dieselbe wieder begonnen und werde in einer Reihe von Abhandlungen meine Arbeiten bekannt machen. Ich beginne mit der Einwirkung des Broms auf absolutem Weingeist.

Zur Zersetzung des Weingeistes durch Brom benutzte ich folgende Apparate: Eine zweihalsige hohe Flasche, in einer Sandkapelle befindlich, stand luftdicht in Verbindung mit drei kleinen Flaschen, von denen die eine leer, die zweite mit etwas Wasser und die dritte mit Kalilauge gefüllt war, und sämtliche Flaschen waren mittelst einer Gasentwicklungs-röhre mit einer mit Quecksilber gefüllten Glocke in Verbindung gesetzt. Die Flasche wurde zu ein Drittel mit absolutem Weingeist gefüllt, und das Brom durch eine hohe und gekrümmte Röhre, die bis auf den Boden der Flasche reichte, zugefügt. Das Brom ward schnell und unter starker Wärme-

entwicklung aufgenommen, die beim raschen Zugiessen des Broms so zunimmt, dass die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen geräth; je schneller das Zugiessen des Broms geschieht, desto heftiger ist die Einwirkung. Nach einiger Zeit hört das Kochen auf, und beim ferneren Zugiessen des Broms wird keine neue Einwirkung mehr wahrgenommen, auch dann nicht, wenn die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt wird. Ich habe einen Theil der Flüssigkeit bis auf ein Achtel Rückstand destillirt und von Zeit zu Zeit Brom zugefügt, niemals aber konnte ich eine Reaction des Broms wahrnehmen. 6 Unzen Weingeist erfordern bis zum Aufhören der genannten Erscheinungen 15 — 16 Unzen Brom.

Während der Einwirkung des Broms findet starke Gasentwicklung statt, in der leeren Flasche sammelt sich eine bedeutende Menge einer sehr flüchtigen, röthlich gefärbten, stark und angenehm riechenden Flüssigkeit, über welche eine farblose Flüssigkeit sich befindet. Das Wasser in der andern Flasche wurde stark sauer und unter derselben ist gleichfalls eine farblose Flüssigkeit von demselben Geruche wie die röthliche in der leeren, und das Kali in der dritten war zum Theil gesättigt; in der Glocke wurde eine nicht bedeutende Menge Gas erhalten.

Nachdem die Einwirkung des Broms nachgelassen, wurde die Flüssigkeit in der Flasche noch mehrere Stunden im Kochen erhalten, und von Zeit zu Zeit neue Antheile Brom zugefügt. Die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit siedet, ist anfangs 45 — 50°, sie steigt aber nach und nach bis auf 100°. Während des Kochens sammelte sich noch eine bedeutende Menge oben genannter Substanzen an. Nachdem die Destillation eine Zeitlang gedauert, setzen sich an den Wandungen und dem Boden der Flasche Flocken ab, die aber bei fortgesetztem Erhitzen wieder verschwinden und nicht mehr zum Vorschein kommen, deshalb auch nicht untersucht wer-

den konnten. Nachdem nur noch ein Sechstel der ganzen Masse in der Destillationsflasche vorhanden war, wurde die Destillation unterbrochen. Die noch zurückgebliebene Flüssigkeit zeigte folgende Eigenschaften: sie hatte eine gelbrothe Farbe, einen eigenthümlichen durchdringenden, stark zu Thränen reizenden Geruch und einen höchst scharfen zusammenziehenden und zugleich sauren Geschmack. Ihre Consistenz ist ölig, sie fühlt sich fettig an und giebt auf Papier Fettflecken. Sie ist schwerer als Wasser und schwimmt unter demselben in Gestalt eines dicklichen röthlichen Breis; wird sie längerer Zeit mit viel Wasser geschüttelt, so löst sie sich vollständig darin auf. Mit Kalilösung zusammengebracht verliert sie augenblicklich die röthliche Farbe; man erhält Bromkalium nebst etwas bromsauren Kali (ein Beweis, dass die Farbe von überschüssigem Brom herrührt), und nach einiger Zeit scheidet sich, nachdem die Kalilösung von dem respectiven Oele getrennt wird, aus der Kalilösung eine angenehm riechende ölige Flüssigkeit ab, welche sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt. Mit Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Mit der Luft in Berührung gebracht, bilden sich in derselben weisse Krystallen.

Untersuchung der überdestillirten Flüssigkeiten.

Wie bemerkt wurde, sammelten sich in der leeren Flasche zwei verschiedene Flüssigkeiten an, von denen die eine schwer und röthlich gelb gefärbt, die andere hingegen ohne Farbe ist. Die röthliche Farbe der schweren Flüssigkeit rührte von etwas Brom her, welches ich auf keine Weise als durch Kali oder durch anhaltendes Waschen mit Wasser entfernen konnte. Die entfärbte anfangs wasserklare Flüssigkeit trübte sich nach einigen Tagen, und es setzte sich an den Wandungen des Gefässes ein weisser fester Körper ab. Nach 8 — 10 Tagen war sie farblos und vollkommen durchsichtig.

Sie wurde bei der gelindesten Wärme destillirt, wobei noch eine geringe Menge der weissen Substanz zurückblieb. Die destillirte Flüssigkeit verhält sich wie folgt. Sie hat einen starken angenehmen süsslichen, hintennach etwas brennenden lang anhaltenden Geschmack und einen ätherartigen durchdringenden Geruch. Sie entzündet sich nur schwierig, und brennt, wenn man sie mittelst eines Glasstabes in die Spirituslampe bringt, mit einer sehr schönen grünen Flamme ohne Russ und mit starkem Geruch nach Bromwasserstoffsäure. Durch ein glühendes Glasrohr geleitet zerfällt sie in ölbildendes Gas und Bromwasserstoffsäure; glüht die Röhre weiss, so setzt sich in derselben Kohle ab. Von Wasser wird die Flüssigkeit nur wenig aufgenommen, ertheilt aber doch demselben den süsslichen Geschmack und ätherartigen Geruch. Aether und Alkohol mischen sich mit ihr nach allen Verhältnissen. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie nicht zerstört, auch nicht von Kalium. Ihr spec. Gewicht ist 1,40. Alle diese Eigenschaften zeigen, dass diese Flüssigkeit die von Serullas dargestellte Bromwasserstoffnaphta ist; da Serullas diese Substanz nur sehr unvollkommen beschrieben hat, so glaubte ich, die Eigenschaften dieser Naphta etwas ausführlicher angeben zu müssen.

Die erste Substanz, die sich aus der Bromwasserstoffnaphta ausgeschieden hat, ist weiss, undurchsichtig, fühlt sich fettig an und ist schwerer als Wasser. Sie schmilzt bei gelinder Wärme und verdampft unverändert. Der Geruch ist äusserst gewürzhaft. Der Geschmack scharf und brennend, erwärmend, hintennach kühlend und angenehm süss. Wird die Substanz in die Weingeistflamme gebracht, so verbrennt sie mit grünlicher Flamme und unter Ausstossung bromwasserstoffsaurer Dämpfe; aus der Flamme genommen, verlöscht sie sogleich wieder. Leitet man die Dämpfe über glühendes Eisen oder Kupfer, so erhält man Brom Eisen oder Bromkupfer

und Kohle ohne Spur eines brennbaren Gases, woraus hervorgeht, dass diese Substanz fester Bromkohlenstoff ist. Leider hatte ich zu wenig zur Anstellung einer quantitativen Analyse. In Alkohol und Aether ist er löslich und die Auflösungen werden durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. Ohne Zweifel ist dieser Bromkohlenstoff derselbe, den ich früher dargestellt und in meiner Monographie beschrieben habe; ich komme übrigens bei einer andern Gelegenheit nochmals auf denselben zurück.

Die andere gleichzeitig mit der Bromwasserstoffnaphta in der leeren Flasche erhaltene farblose Flüssigkeit besitzt einen scharfen Geschmack, der zugleich sauer ist und einen äusserst durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, der besonders beim Erwärmen der Flüssigkeit hervortritt. Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde mit Aether geschüttelt, und er erhielt dadurch ganz den Geschmack und Geruch der damit behandelten Flüssigkeit. Lässt man den Aether freiwillig verdunsten, so bleiben zuletzt kleine weisse Krystalle zurück, auf die ich weiter unten ausführlich zu sprechen komme. Vorläufig bemerke ich nur, dass diese Krystalle Verbindungen sind einer neuen flüssigen Substanz mit Wasser, welche in der Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften, bis auf wenige Ausnahmen, ganz der Verbindung gleicht, die Liebig durch Zersetzung des Weingeistes mittelst Chlor erhielt, und Chloral genannt hat, weshalb ich diesen Körper Bromal nenne. Die Flüssigkeit, welche mit Aether behandelt war, besitzt einen sauer und zugleich scharfen Geschmack, übrigens war der Geschmack lange nicht mehr so scharf als vor der Behandlung mit Aether; ganz aber konnte die scharfe Substanz durch Aether nicht entzogen werden. Wird die mit Aether behandelte Flüssigkeit mit einer Auflösung von reinem Natron gesättigt und sodann destillirt, so geht ein farbloses wässriges Destillat über von äusserst

sussem Geschmack und angenehmen durchdringenden Geruch, und auf dem Boden der Vorlage sammeln sich einige Tropfen einer wasserklaren Flüssigkeit an von flüssigem Bromkohlenstoff, derselbe ist jedoch nicht schon in der Flüssigkeit enthalten, sondern wird erst durch Einwirkung des Natrons auf das noch in derselben aufgelöste und durch Aether nicht vollständig entzogene Bromal gebildet. Destillirt man, nachdem das Wasser geschmacklos überdestillirt, den Rückstand in der Retorte mit einer ganz kleinen Quantität Schwefelsäure, so erhält man eine saure Flüssigkeit ohne Spur von Bromwasserstoffsäure. Wird diese saure Flüssigkeit mit rothem Quecksilberoxyd erhitzt, so wird dieses sogleich unter Aufbrausen zu metallischem Quecksilber reducirt. Da ich diese Säure bei einer andern Gelegenheit, wie ich weiter unten zeigen werde, in grösserer Menge erhielt, so habe ich damit nähere Untersuchungen vorgenommen, und mich, besonders durch Untersuchung mehrerer damit dargestellten Salze mittelst Schwefelsäure, vollkommen überzeugt, dass die fragliche Säure keine andere als Ameisensäure seyn kann. Ohne mich in die Streitigkeiten Liebig's und Göbel's zu mischen, kann ich doch nicht unerwähnt lassen, dass ich das Verhalten der Ameisensäure zu Quecksilberoxyd, wenn dieselbe frei von Bromwasserstoffsäure ist, genau so fand, wie Liebig angegeben hat. Auch die Ameisensäure ist ein Zersetzungsprodukt des Bromals. Ist die Ameisensäure abdestillirt, so bleibt in der Retorte eine Auflösung von Bromnatrium zurück; bromsaures Natron befindet sich nicht im Rückstande.

Das Wasser in der zweiten Flasche war stark sauer und zeigte fast gar keinen scharfen Geschmack und Geruch. Wird die Flüssigkeit mit Natron gesättigt und destillirt, so erhält man keinen Bromkohlenstoff, eben so erhält man durch Destillation mit wenig Schwefelsäure keine Bromsäure, und sie ist daher bloß als eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff-

säure anzusehen. Das Kali in der dritten Flasche ist zum Theil mit Bromwasserstoffsäure gesättigt, und die über Quecksilber aufgefangene Luft besteht nach einem mit derselben vorgenommenen eudiometrischen Versuche aus atmosphärischer Luft ohne Spur von Kohlensäure und überschüssigem Sauerstoff.

Hieraus geht also hervor, dass die Substanzen, die sich bei der Einwirkung des Broms auf Weingeist gasförmig entwickeln, folgende sind: Bromwasserstoffnaphta, Bromwasserstoffsäure, fester Bromkohlenstoff, Wasser und Bromal, welches durch Einwirkung von Alkali sich in Ameisensäure und flüssigen Bromkohlenstoff unter Bildung von Brommetall zersetzt.

Obgleich die Menge des Bromals, welches in der ersten Flasche erhalten wurde, nur sehr wenig beträgt, und das meiste in der Destillationsflasche zurückbleibt, daher auch bei dem beschriebenen Versuche nur eine kleine Menge flüssiger Bromkohlenstoff erhalten werden konnte, so will ich doch, bevor ich in der Beschreibung meiner Versuche weiter schreite, die Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Substanz mittheilen, die ich mir auf andere Weise in grösserer Menge verschafft habe.

Flüssiger Bromkohlenstoff.

Diese Verbindung erhält man ausser durch Zersetzung des Bromals noch durch Zersetzung verschiedener anderer organischer Verbindungen; ja ich habe Ursache zu glauben, dass sie sich fast aus allen solchen organischen Körpern, die wir als indifferent bezeichnen, darstellen lässt, wenn man dieselben im verdünnten Zustande mit Brom behandelt; denn bei allen Destillationen dieser Körper mit Wasser und Brom erhält man ein Destillat, welches ganz die Eigenschaften dieses Bromkohlenstoffs zeigt; grösstentheils aber bildet er sich in so gerin-

ger Menge, dass er in dem überdestillirten Wasser aufgelöst bleibt.

Den Bromkohlenstoff, von dem hier die Rede ist, habe ich durch Zersetzung des Bromals mittelst Kali oder Natron erhalten. Man erhält ihn ganz leicht rein, indem man das Bromal mit einer Auflösung des Kalis destillirt. Wendet man zu wenig Kali an, so destillirt auch noch Bromal mit über. Die erhaltene wasserklare Flüssigkeit behandelt man, nachdem man sie vom überstehenden Wasser grösstentheils befreiet hat, mit Schwefelsäure zur Entfernung sämmtlichen Wassers, und erhält sodann den Bromkohlenstoff vollkommen rein.

Dieser Bromkohlenstoff ist eine wasserhelle, tropfbare Flüssigkeit von 2,13 spec. Gewichte und äusserst angenehmen und gewürzhaften Geruche und süssern eigenthümlichen Geschmack, welchen er dem Wasser, in dem er nur sehr wenig löslich ist, mittheilt. Er lässt sich nicht entzünden, und wenn man einen damit befeuchteten Glasstab in die Weingeistflamme hält, bemerkt man eine trübe russigte Flamme, die nach einiger Zeit erlöscht. Kalium wirkt in der Kälte auf diesen Bromkohlenstoff nicht ein, aber im Dampfe desselben erhitzt, verbrennt er mit lebhaftem Lichte, unter Absatz von Kohle, zu Bromkalium. Wird der Bromkohlenstoff in Gasform über glühenden Faryt und Kalk geleitet, so erhält man Brommetalle und kohlensaures Metalloxyd neben etwas Kohle. Werden die Dämpfe über glühendes metallisches Eisen oder Baryt geleitet, so erhält man, indem sich der Bromkohlenstoff vollkommen zerlegt, Brommetalle, die mit Kohle umgeben sind, aber sonst keine brennbare gasförmige Substanz. Wird er durch eine glühende Glasröhre geleitet, so zerfällt er zum Theil in Kohle und Bromgas, ein Theil aber geht unverändert durch die Röhre. Er ist in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen löslich, und er selbst ist ein Auflösungsmittel für Jod,

Schwefel und Phosphor, welche beide letzteren Substanzen jedoch nur in geringer Menge aufgenommen werden.

1,532 Grm. Bromkohlenstoff, welche in ein kleines Glaskügelchen gewogen, wurden auf den Boden einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre gebracht, die Röhre mit reinem gebrannten Kalk angefüllt, dieser sodann nach und nach in schwaches Glühen gebracht, und der Bromkohlenstoff, unter Berücksichtigung der von Liebig bei der Analyse des Chlorkohlenstoffs angegebenen Vorsichtsmaassregeln, über denselben geleitet. Nach geschehener Zersetzung wurde aller Kalk in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung von der Kohle abfiltrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es wurden 3,316 Grm. Bromsilber erhalten, welche 1,378 Grm. oder 93,6 p. C. Brom entsprechen. Ein anderer Versuch gab 92,89 p. C. Brom. Nimmt man das Mittel beider Versuche, so erhält man 92,99 p. C. Brom. Wird nun das Fehlende für Kohlenstoff angenommen, so bestehen 100 Theile flüssiger Bromkohlenstoff aus

| |
|---|
| 92,99 Brom, |
| 7,01 Kohlenstoff. |
| <hr/> 100,00 flüssiger Bromkohlenstoff. |

Dieses Verhältniss spricht am nächsten für gleiche Atome Brom und Kohlenstoff.

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|------------------------|-------|------------|-----------|
| 1 Atom Kohlenstoff | 6 | 7,11 | 7,01 |
| 1 — Brom | 78,89 | 92,89 | 92,99 |
| 1 Atom Bromkohlenstoff | 84,89 | 100,00 | 100,00. |

Diese Zusammensetzung stimmt mit der Liebig'schen Analyse des, durch Zersetzung des Chlorals mittelst Alkalien erhaltenen Chlorkohlenstoffs, welcher denselben aus 4 Atomen Kohlenstoff und 5 Atomen Chlor zusammengesetzt fand, nicht überein. Ich gestehe, ich schätze Liebig als analytischen Chemiker so hoch, dass ich selbst gewiss bin, meine Unter-

suchungen für unrichtig zu halten, indem das Bromal bei seiner Zersetzung so sehr mit dem Chloral übereinstimmt; beachtungswerth bleibt es übrigens doch, dass mein erster Versuch so ganz mit der Berechnung übereinkommt. Sollte vielleicht der Liebig'sche Chlorkohlenstoff ein Gemenge seyn von Anderthalb Chlorkohlenstoff mit Einfach Chlorkohlenstoff? Merkwürdig ist es immer, dass wenn der fragliche Chlorkohlenstoff durch eine glühende Glasröhre geleitet wird, derselbe in Anderthalb Chlorkohlenstoff zerfällt, da doch, wie aus Faraday's Untersuchung hervorgeht, der Anderthalb Chlorkohlenstoff, auf ähnliche Weise behandelt, Einfach Chlorkohlenstoff liefert *).

*) Nach dem richtigen Atomengewicht des Kohlenstoffs berechnet, besteht der einfache Bromkohlenstoff in 100 Theilen aus

92,27 Brom,
7,73 Kohlenstoff.

Ein Bromkohlenstoff, analog in seiner Zusammensetzung dem Chlorkohlenstoff, welcher bei Zersetzung das Chloral mit wässrigen Alkalien erzeugt wird, würde in 100 Theilen enthalten

94,04 Brom,
5,86 Kohle.

Mit der letzteren Zusammensetzung stimmt der Bromgehalt, so wie ihn die erste Analyse Löwig's gegeben hat (93,6 p. C.), bis auf 0,46 p. C. Brom genau überein. In allen Fällen ist das Mittel der beiden Bestimmungen nicht 92,99, sondern 93,24 p. C. Brom. Diese Quantität ist grösser als das theoretische Resultat voraussetzt, denn darnach hat Löwig statt eines wahrscheinlichen Verlustes in der ersten Analyse 3 p. C. Bromsilber zu viel erhalten, was genauer berechnet auf 1,532 Theile Bromkohlenstoff 4,85 Theile Bromsilber ausmacht. Nach der andern ist der Ueberschuss 1,5 p. C. Bromsilber. Dies halte ich nun nicht für wahrscheinlich, im Gegentheile scheinen mir diese Analysen über die analoge Zusammen-

Untersuchung der in der Destillationsflasche zurückgebliebenen Flüssigkeit.

Nach einigen Tagen hatte sich der Rückstand in der Flasche in zwei Schichten getrennt, die von einander geschieden wurden. Beide so erhaltene Flüssigkeiten hatten eine schwach gelbliche Farbe, ölarartige Consistenz, gaben auf Papier Fettflecken, und waren ausgezeichnet durch einen durchdringenden, höchst beissenden Geschmack, und einen anfangs angenehmen, dann aber scharfen und stark zu Thränen reizenden, fast unerträglichen Geruch. Lackmuspapier zeigte in beiden die Anwesenheit von freier Säure. Mit wenig Wasser vermischt scheidet sich aus beiden ein gelblicher Körper, und das darüber stehende Wasser nahm ganz den Geruch und den Geschmack der Flüssigkeit selbst an. Wurde viel Wasser hinzugesetzt, so erfolgte vollständige Lösung. Wurden beide Flüssigkeiten eine Zeitlang in einer offenen Schale der Luft ausgesetzt, so schied sich nach einiger Zeit eine gelbliche krystallisirte Substanz ab, während ein kleiner Theil flüssig blieb, der abgenommen keine Krystalle lieferte, aber nach einiger Zeit vollständig ver-

setzung dieses Bromkohlenstoffs mit dem Chlorkohlenstoff $\text{Cl}^{\text{I}}\text{C}^{\text{II}}$ keinen Zweifel zu lassen.

Gegen die oben ausgesprochene Meinung, dass der Chlorkohlenstoff $\text{Cl}^{\text{I}}\text{C}^{\text{II}}$ ein Gemengeseyn kann von $\text{Cl}^{\text{I}}\text{C}$ und $\text{Cl}^{\text{I}}\text{C}^{\text{I}}$, spricht der Umstand, dass der Einfach Chlorkohlenstoff bei $71-77^{\circ}$ siedet, während der Siedepunkt des $\text{Cl}^{\text{I}}\text{C}^{\text{II}}$ $60,8^{\circ}$ beträgt. Auch werden Dämpfe von festem Chlorkohlenstoff durch eine glühende Glasröhre getrieben, der man, weil sie weich wird, keine so hohe Temperatur geben kann als einer Porzellanröhre, nicht oder kaum zersetzt; die Entstehung des Anderthalb Chlorkohlenstoffs aus $\text{Cl}^{\text{I}}\text{C}^{\text{II}}$ erklärt sich genügend durch den Absatz von Kohle.

J. L.

dunstete. Aus diesen Versuchen ging daher hervor, dass beide Flüssigkeiten verschieden, aber wahrscheinlich dieselben Substanzen enthielten, indem jede einzeln die schon oben angegebenen Verhältnisse der gemengten Substanz zeigte.

Untersuchung der untersten Schicht.

Ein Theil der untersten Schicht wurde einmal mit wenig Wasser geschüttelt und das Wasser von dem zu Boden gefallenen öligen Körper getrennt. Das Wasser hatte einen stark sauren Geschmack, einen höchst durchdringenden eigenthümlichen, stark zu Thränen reizenden Geruch und eine gelbliche Farbe. Ein Theil dieser wässrigen Lösung wurde so lange mit Aether behandelt, bis das Wasser fast allen Geruch und Geschmack verloren hatte; gänzliche Entziehung des Geruchs und Geschmacks war aber nicht möglich, und es blieb folglich ein übrigens kleiner Theil von der im Wasser aufgelösten Substanz zurück. Von der gelbgefärbten ätherischen Lösung wurden zwei Drittel bei ganz gelinder Wärme abdestillirt. Der überdestillirte Aether hatte einen schwach scharfen Geschmack und Geruch und der Rückstand in der Retorte zeigte dieselben Eigenschaften, wie die mit Wasser behandelte Flüssigkeit.

Die wässrige Flüssigkeit, welcher durch Aether grösstentheils die scharfen Eigenschaften entzogen waren, wurde mit Natron gesättigt und die gesättigte Flüssigkeit in einer Retorte destillirt, wobei ein Destillat erhalten wurde von angenehmem ätherischem Geruch und süslichem Geschmack, nebst einigen Tropfen von flüssigem Bromkohlenstoff. Als nur noch reines Wasser überdestillirte, wurde das in der Retorte Zurückgebliebene in einer offenen Schale bei ganz gelinder Wärme zur Trockne eingedampft. Der Rückstand hatte eine bräunliche Farbe und einen rein salzigen Geschmack.

Ein Theil des salzigen Rückstandes wurde in wenig Wasser aufgelöst und mit verdünnter Schwefelsäure, die aber nur

in kleiner Menge zugefügt wurde, destillirt. Die Vorlage stand durch eine Schenkelröhre mit Kalkwasser in Verbindung. Es ging ein schwach saures Destillat über, welches von salpetersaurem Silberoxyd fast gar nicht getrübt wurde; Entwicklung von Kohlensäure fand während der Destillation nicht statt; es erfolgte wenigstens nicht die geringste Trübung des Kalkwassers. Nachdem nur noch reines Wasser überdestillirte, wurde eine neue Portion Schwefelsäure zum Rückstand in der Retorte gesetzt, und nachdem das frühere Destillat entfernt, von neuem destillirt, wobei eine stark saure, Bromwasserstoffsäure enthaltende Flüssigkeit erhalten wurde. Beide Destillate wurden mit Baryt gesättigt und zur Krystallisation eingedampft. Das erste Destillat lieferte Krystalle, die in allen Verhältnissen mit ameisensaurem Baryt übereinkamen, und das zweite Brombaryum, welches noch mit etwas ameisensaurem Baryt vermischt war. Um mich zu überzeugen, ob die Ameisensäure bloß durch Zersetzung des im Wasser noch aufgelösten Bromal entstanden, oder ob sie schon vorhanden war, wurde ein anderer Theil der wässrigen Flüssigkeit, welcher zuvor mit Aether behandelt war, einer gelinden Destillation unterworfen und mit der Vorlage mehre Flaschen luftdicht in Verbindung gesetzt, die Destillation aber bald unterbrochen. Das Destillat hatte ganz den eigenthümlichen Geschmack des Wassers und reagirte deutlich sauer auf Lackmus. Salpetersaures Silberoxyd brachte im Destillat eine geringe weisse Trübung hervor. Das Destillat wurde hierauf fast bis zu gänzlicher Entziehung des scharfen Geschmacks mit Aether geschüttelt und sodann der, in der wässrigen Flüssigkeit noch zurückgehaltene, Aether an der Luft verdunsten gelassen. Beim Kochen eines Theils der wässrigen sauren, vom Aether befreiten, Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd entwickelte sich sogleich Kohlensäuregas, unter Reduktion des Quecksilberoxyds. Ein anderer Theil wurde mit Baryt gesättigt, und nach dem Abdampfen

ameisensaurer Baryt erhalten. Wird der Aether, welcher die scharfe Substanz aus dem Wasser aufgenommen hatte, gelinde destillirt und der scharf schmeckende Rückstand mit Barythydrat zusammengebracht und abermals destillirt, so geht flüssiger Bromkohlenstoff über und als Rückstand bleibt ameisensaurer Baryt und Brombaryum. Hieraus geht also hervor, dass in der wässrigen Flüssigkeit schon Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure enthalten waren, dass aber auch zugleich durch Einwirkung von wässrigen Alkalien Ameisensäure, Bromwasserstoffsäure und Bromkohlenstoff gebildet werden, und folglich die scharfen Eigenschaften der wässrigen Flüssigkeit von aufgelöstem Bromal herrühren.

Um mich nun noch zu überzeugen, ob bei der Zersetzung des Weingeistes durch Brom nicht auch zugleich Bromsäure gebildet werde, wurde ein bedeutender Theil der wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, aber keine Spur von bromsaurem Silberoxyd erhalten.

Oben wurde bemerkt, dass wenn die unterste Schicht mit Wasser, dieses alsdann mit Aether behandelt, und der Aether abdestillirt wird, eine Flüssigkeit zurückbleibt, die im Wesentlichen die Eigenschaften der mit Wasser behandelten Flüssigkeit zeigt. Um sich diesen Körper in grösserer Menge und frei von Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure zu verschaffen, wurde ein anderer Theil der untersten Schicht sogleich mit Aether behandelt. Nach einigen Stunden bildeten sich zwei Schichten, die unterste bestand aus wässriger Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure und die obere war Aether, welcher die übrigen Bestandtheile aufgenommen hatte. (Hierbei muss ich jedoch bemerken, dass wenn man die Flüssigkeit mit Aether schüttelt, eine grosse Menge Aether angewandt werden muss, indem sich im entgegengesetzten Falle der Aether mit den ausser Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure vorhandenen Substanzen zu einer zu Boden fallenden Flüssigkeit vereinigt).

Um nun diese Substanzen frei von Aether zu erhalten, wurde derselbe bei der gelindesten Wärme abdestillirt. Der erhaltene Rückstand ist ein Gemenge von zwei bestimmt von einander verschiedenen Körpern, die sich aber nur äusserst schwierig rein darstellen lassen. Diese Schwierigkeiten werden noch vergrössert wegen der Leichtigkeit, mit der sie mit Aether, Weingeist, Hydrobromsäure und selbst Wasser verbindbar sind. Die Substanzen in Aether aufzulösen und den Aether abzudestilliren, hat ausser dem Nachtheil, die Körper nicht rein, sondern mit Aether vermischt zu erhalten, auch den, dass ein bedeutender Theil mit dem Aether überdestillirt, aus dem sie nicht mehr zu erhalten sind. Die grösste Schwierigkeit besteht aber in der Trennung der verschiedenen Körper.

Die von der Destillation des Aethers zurückgebliebene Substanz besteht, wie ich mich auf das Bestimmteste überzeugte, aus Bromal und aus schwerem Bromäther. Von dem schweren Bromäther wird in dieser Abhandlung nicht mehr die Rede seyn, weil ich die Eigenschaften desselben bei einer andern Gelegenheit in einem der folgenden Hefte der Annalen erwähnen werde.

Bringt man das Gemenge von Bromal und schwerem Bromäther mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so wird eine bedeutende Wärmentwicklung wahrgenommen, unter Entbindung einer grossen Menge bromwasserstoffsaurer Dämpfe. Schüttelt man das Gemenge von Bromal und schwerem Bromäther längere Zeit mit Schwefelsäure, so sondert sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefässes eine wasserklare Flüssigkeit ab, und die darüber stehende Schwefelsäure besitzt starke rauchende Eigenschaften, die von Bromwasserstoffsäure herrühren. Da reines Bromal durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird, so glaubte ich anfangs auf diese Weise den schweren Bromäther zerstören und so das Bromal rein erhalten zu können. Ich destillirte daher die von der Schwefelsäure be-

freie Flüssigkeit über zuvor gelöschten und wieder stark ausgebrannten Kalk, und erhielt eine wasserklare Flüssigkeit, die von der Schwefelsäure nicht wieder zersetzt wurde. Da die Wärmeentwicklung, welche beim Zusammenmischen der Schwefelsäure mit dem Gemenge von Bromal und schwerem Bromäther sehr bedeutend ist, so versuchte ich auch durch Destillation dieses Gemenges mit Schwefelsäure das Bromal sogleich rein zu erhalten. Ich vermischte es daher mit der 6-8fachen Menge Schwefelsäure und unterwarf das Ganze einer Destillation. Die Schwefelsäure fing bald an sich zu schwärzen, es entwickelte sich eine Menge bromwasserstoffsauren Gases nebst schwefliger Säure und Kohlensäure, und zugleich destillirte eine farblose Flüssigkeit über, welche durch gelindes Erwärmen vollkommen von der schwefligen Säure befreit wurde. Aber schon der veränderte Geruch, den sowohl die mit Schwefelsäure behandelte und über Kalk rectificirte, so wie auch die mit Schwefelsäure destillirte Flüssigkeit zeigte, war ein Beweis, dass auf diese Weise das Bromal nicht rein erhalten werden konnte, und wahrscheinlich war es mit Bromkohlenstoff, der sich bei der Zersetzung des schweren Bromäthers schon gebildet, verunreinigt, für welche Meinung besonders der süßliche Geruch Veranlassung giebt.

Ich habe bereits erwähnt, dass wenn der Rückstand in der Destillationsflasche der Luft in flachen Schalen ausgesetzt wird, ein Theil davon fest wird, während ein anderer Theil flüssig bleibt, der bei fernerm Aussetzen an der Luft nicht in den festen Zustand übergeht und nach einiger Zeit vollständig sich verflüchtigt. Der Theil, welcher fest wird, ist Bromal, und der andere schwerer Bromäther.

Da die Bildung der Krystalle in der Verbindung des Wassers der Luft mit dem Bromal beruht, so fügte ich zu dem Gemenge von Bromal und schwerem Bromäther eine kleine Menge Wasser, welches sich gleichförmig damit vermischte, und

liess das Ganze in einem verschlossenen Gefässe stehen. Uebrigens hatte sich nach 10 Tagen nicht das Geringste abgeschieden, und es scheint daher die Bildung der Krystalle mit der Verdunstung des Bromäthers im Zusammenhange zu stehen. Ich brachte daher eine grosse Menge Bromal mit schwerem Bromäther gemischt in eine flache Schale mit der Luft in Berührung, und nach wenigen Stunden hatte sich eine Menge der genannten Krystallen gebildet. Dieselben besitzen eine gelbliche Farbe und können von dem noch anhängenden schweren Bromäther durch Drücken zwischen Löschpapier grösstentheils befreit werden. Ganz rein erhielt man sie aber nicht, denn mischt man sie mit Schwefelsäure, so findet noch Bildung bromwasserstoffsaurer Dämpfe statt. Viel reiner erhält man die Krystalle, wenn man das Gemenge von Bromal mit schwerem Bromäther zuerst mit Schwefelsäure destillirt und das übergegangene Destillat der feuchten Luft aussetzt. Werden nun diese Krystalle mit der sechsfachen Menge Schwefelsäure vermischt und mit derselben gelinde erwärmt, so scheidet sich unter derselben eine wasserklare Flüssigkeit ab, die abgenommen und zur Entfernung sämmtlicher Säure, über zuvor gelöschten und dann wieder ausgeglühten Kalk rectificirt, das reine Bromal darstellt.

Bromal.

Das auf die angegebene Art dargestellte Bromal zeigt folgende Eigenschaften. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich etwas fettig anfühlt und auf Papier Fettflecken macht, die aber nach einiger Zeit wieder verschwinden. Sein spec. Gewicht ist $3,34$ und sein Siedepunkt liegt über 100° . Es lässt sich ohne Veränderung destilliren; schmeckt höchst scharf und brennend und lange anhaltend, und sein Geruch ist eigenthümlich durchdringend und die Augen heftig zu Thränen reizend. Im Wasser ist es leicht löslich; auch löst es sich augenblick-

lich in Aether und Weingeist. Diese Auflösungen besitzen ganz den Geschmack und Geruch des Bromals, sie reagiren weder sauer noch werden sie durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Es verbindet sich sehr leicht mit Brom, und auch Phosphor und Schwefel werden davon aufgelöst. Von Chlor und rauchender Salpetersäure wird es zersetzt, aber nicht von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Als ein Kennzeichen seiner Reinheit kann das Verhalten zu Schwefelsäure dienen: Es darf nämlich damit zusammengebracht gar nicht rauchen; findet dies statt, so hängt ihm noch schwerer Bromäther an. Wasserfreie Metalloxyde üben keine Wirkung; wasserhaltige aber zersetzen es schon bei gelinder Wärme; man erhält Brommetall, Ameisensäure und flüssigen Bromkohlenstoff. Diese Zersetzung erfolgt ohne Farbänderung und ohne Bildung einer gasförmigen Substanz. Leitet man das Bromal über glühendes Eisen, so erhält man Bromeisen, Kohle und Kohlenoxydgas. Werden die Dämpfe des Bromals über erhitzten wasserfreien Baryt oder Kalk geleitet, so werden diese beide glühend, es entwickelt sich Kohlenoxydgas unter Erzeugung von Brommetall, welches mit Kohle vermischt ist.

Der Versuch mit glühendem Eisen beweist, dass das Bromal aus Brom, Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen muss, und also wie das Chloral zusammengesetzt ist.

Wie beim Chlorkohlenstoff habe ich beim Bromal nur den Bromgehalt auf dieselbe Weise wie beim Bromkohlenstoff ausgemittelt. Derselbe stimmt so sehr mit dem Chlorgehalte des Chlorals überein, dass ich ohne Bedenken auch die übrigen Substanzen wie im Chloral annehme.

1,129 Grm. Bromal gaben 2,273 Bromsilber. Diese entsprechen 0,956 Brom = 84,67 p. C.

1,091 Grm. Bromal gaben 2,201 Bromsilber. Diese entsprechen 0,920 Brom = 84,32 p. C.

0,874 Grm. Bromal gaben 1,694 Bromsilber. Diese entsprechen 0,712 Brom = 81,46 p. C.

Nimmt man das Mittel dieser Brombestimmungen, so erhält man 83,48 p. C. Brom. Kommen nun die übrigen Substanzen eben so wie im Chloral vor, so bestehen 100 Theile Bromal aus:

| |
|----------------------|
| 10,37 Kohlenstoff, |
| 6,15 Sauerstoff, |
| 83,48 Brom. |
| <hr/> 100,00 Bromal. |

Berechnet man diese Zahlen auf Atomen, so ergibt sich:

| | | | berechnet |
|---------------------|---|-------------|---------------|
| 9 Atome Kohlenstoff | = | 54 | 9,71 |
| 4 — Sauerstoff | = | 32 | 5,75 |
| 6 — Brom | = | 470,4 | 84,54 |
| <hr/> 1 Atom Bromal | = | <hr/> 556,4 | <hr/> 100,00. |

Es fragt sich nun, auf welche Weise soll man die Zersetzung des Bromals durch Einwirkung von wässrigen Salzbasen in Brommetall, Ameisensäure und Bromkohlenstoff erklären? Liebig nimmt bekanntlich an, dass bei der Behandlung des Chlorals mit ätzenden Alkalien 5 Atome Chlor und 4 Atome Kohlenstoff flüssigen Chlorkohlenstoff bilden, während 1 Atom Chlor mit 1 Atom Metall Chlormetall liefert, während das 1 Atom mit Metall verbundenem Sauerstoff mit den noch vorhandenen 5 At. Kohlenstoff und 4 At. Sauerstoff Kohlenoxydgas bildet, welches mit Wasser Ameisensäure hervorbringt.

Besteht der Bromkohlenstoff aus gleichen Atomen Brom und Kohlenstoff, so sucht man vergeblich nach einer passenden Formel, um die Zersetzung des Bromals in Ameisensäure und Bromkohlenstoff zu erklären. Man könnte zwar annehmen, dass 5 Atome Brom mit 5 Atomen Kohlenstoff flüssigen Chlorkohlenstoff bilden, und 4 Atome Kohlenstoff mit 4 Atomen

Sauerstoff Kohlenoxydgas, welches mit Wasser zu Ameisensäure sich vereinigte, aber was wird in diesem Falle aus dem Sauerstoff des Metalloxyds, dessen Radikal sich mit dem sechsten Atom Chlor vereinigt? Bromsäure wird, wie ich mich auf das Bestimmteste überzeugt, nicht gebildet. Es ist also klar, dass entweder das Bromal eine von dem Chloral verschiedene Zusammensetzung hat, welches jedoch nicht wahrscheinlich ist, oder dass die Analyse des flüssigen Bromkohlenstoffs unrichtig seyn muss. Enthält nämlich der Bromkohlenstoff nur eine kleine Menge unzersetzt Bromal, so muss natürlich der Kohlenstoffgehalt zu gross ausfallen. Es ist möglich, dass der zur Analyse benutzte Bromkohlenstoff noch etwas Bromal enthielt, und ich werde daher denselben nochmals untersuchen, und die Resultate möglichst bald in diesen Annalen mittheilen. Ich habe auch untersucht, in welchem Verhältniss das Brommetall zum ameisensauren Salze steht, aber ein Resultat erhalten, welches ich um so weniger mittheile, da es weder für die eine, noch die andere Meinung entscheidend ist.

Bromalhydrat.

Wird das Bromal in einer Schale der Luft ausgesetzt, so erhält man in kurzer Zeit eine Menge blendend weisser Krystalle, ohne dass irgend ein Theil davon flüssig bleibt, die Bildung dieser Krystalle geht um so schneller von statten, je mehr Oberfläche der Luft dargeboten wird und je feuchter dieselbe ist. In ganz trockner Luft, die man über Chlorcalcium geleitet und über Quecksilber aufgefangen hat, erfolgt sie nicht.

Setzt man zu Bromal eine kleine Menge Wasser, so vermischt sich dasselbe gleichförmig damit, und man bemerkt anfangs keine Abscheidung der krystallisirten Substanz. Lässt man aber das Gemenge 8 — 10 Tage und noch länger stehen, so erhält man ganz grosse wasserklare und ausgezeichnet deut-

liche Krystalle von der Form des Kupfervitriols. Ich besitze einen Krystall von der Länge eines Zolls. Diese Krystalle haben ganz den Geruch und Geschmack des Bromals, und sie sind Verbindungen des Bromals mit Wasser. Mit Schwefelsäure vermischt treten sie an dieselbe augenblicklich ihr Wasser ab, und man erhält wieder flüssiges Bromal. Die Krystalle sind wie das Bromal in Wasser vollständig löslich, und beim gelinden Verdunsten des Wassers erhält man wieder Krystalle. Da die Bildung dieser Krystalle in Wasseraufnahme besteht, so konnte ich leicht die Menge des letztern finden, indem ich den Bromgehalt der Krystalle bestimmte. Ich fand auf diese Weise, dass 1 Atom Bromal mit 1 Atom Wasser vereinigt ist. Werden diese Krystalle gepulvert und mit Wasser befeuchtet längere Zeit stehen gelassen, so erhält man kein zweites Hydrat des Bromals. Die Krystalle des Bromals schmelzen in gelinder Wärme, ja schon in der Wärme der Hand.

Untersuchung der obersten Schicht.

Wird die oberste Schicht auf dieselbe Weise wie die unterste Schicht behandelt, so erhält man ganz dieselben Resultate; nur scheint in derselben mehr Bromsäure und Bromwasserstoffsäure nebst Wasser enthalten zu seyn, worin das geringere spec. Gew. zu suchen ist.

Da ich vermuthete, dass die Entstehung von schwerem Bromäther vom Vorhandenseyn kleiner Antheile Wasser im Alkohol herrühren könnte, so wurde eine neue Quantität Alkohol, von dessen Absolutität ich vollkommen überzeugt war, in demselben Apparate durch Brom zerlegt, aber mit der Abänderung, dass ich in die Flasche zuerst Brom brachte, es zum Kochen erhitzte und dann tropfenweise den Weingeist mit demselben in Berührung brachte; ich konnte bei dieser Abänderung vollkommen überzeugt seyn, dass die Zersetzung

des Weingeists vollständig von statten ging; aber alle Erscheinungen waren dieselben und zuletzt blieb wieder ein Gemenge von Bromal und schwerem Bromäther zurück.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass die Zersetzungsprodukte des absoluten Weingeists mittelst Brom folgende sind :

- 1) fester Bromkohlenstoff,
- 2) Bromkohlensäuerstoff (Bromal),
- 3) Ameisensäure,
- 4) Bromwasserstoffsäure,
- 5) Bromwasserstoffnaphta
- 6) schwerer Bromäther,
- 7) Wasser,
- 8) eine weisse feste Substanz, die nicht untersucht werden konnte.

Der Weingeist wird also vollständig zerlegt, und zwar vereinigen sich die Elemente im Momente ihres Freiwerdens zu Verbindungen, die auf directe Weise nicht hervorgebracht werden können.

Meine Untersuchungen über die Zersetzung des Aethers durch Weingeist, über den Bromkohlenwasserstoff und den schweren Bromäther u. s. w. werde ich nächstens mittheilen.